# BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

# β-NAPHTOL-β-MONOSULFONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VORGELEGT

VON

OTTO VOLZ

AUS AALEN.

GÖRLITZ

DRUCK VON HOFFMANN & REIBER

1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0172

Das β-Naphtol liefert beim Behandeln mit englischer Schwefelsäure (66° Baumé) bei mittlerer Temperatur zwei isomere Monosulfonsäuren neben wenig β-Naphtyl-ätherschwefelsäure ($C_{10}H_7$-O-$SO_2OH$).

Die eine von diesen β-Naphtolmonosulfonsäuren ist die durch L. Schaeffer[1]) zuerst dargestellte und im hiesigen Universitätslaboratorium[2]) näher untersuchte β-Naphtol-α-monosulfonsäure des Handels, und wird dieselbe nach ihrem Entdecker auch die Schaeffer'sche β-Naphtolsulfonsäure genannt.

Die Andere ist bis jetzt nur von H. E. Armstrong[3]) kurz erwähnt, gleichzeitig durch Rumpf[3]) selbstständig entdeckt und fabrikmässig dargestellt worden.

Die Eigenschaft dieser neuen Sulfonsäure, mit Diazoverbindungen eine Reihe schön nuancirter Azo-Farbstoffe und bei Einwirkung von Salpetersäure gelbe Farbstoffe zu bilden, gab Veranlassung zu ihrer Darstellung im Grossen.

Die oben genannte Methode ist der Firma „Farbenfabriken vormals Bayer & Cie. in Elberfeld" patentirt.[4]) Die Trennung der beiden, beim Sulfoniren des β-Naphtols entstehenden isomeren Säuren basirt auf der Fähigkeit

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 152. 296.

[2]) Claus und Zimmermann Berl. Ber. XIV. 1477.
Claus und Dehne Berl. Ber. XV. 319.
P. Müller, Inaug.-Dissert., Freiburg 1883.

[3]) Berl. Ber. XV. 201 ff.

[4]) Berl. Ber. XV. 1352 D. R.-P. 18027 vom 18. III. 81.

der neuen β-Naphtol-β-monosulfonsäure des Handels,*) ein basisches, in etwa 80%igem Alkohol sehr leicht lösliches Natriumsalz zu bilden, während die bekannte Säure keine basische Salze zu bilden vermag, und ihr neutrales Natriumsalz (wie auch das der β-Naphtylschwefelsäure) in Alkohol unslöslich ist.

Durch die Untersuchungen von Claus und Dehne, sowie von Peter Müller wurde für die β-Naphtol-α-monosulfonsäure von Schaeffer nachgewiesen, dass Sulfon- und Hydroxylgruppe auf beide Seiten im Naphtalinkern vertheilt sind.

Ausserdem haben diese Forschungen ergeben, dass die Sulfongruppe β-Stellung einnimmt. Dieser Nachweis ergiebt sich aus der Oxydation von Chlornaphtol und Dichlornaphtalin, welche beim durchgreifenden Chloriren der Schaeffer'schen Säure entstehen.

Werden nämlich diese beiden Naphtalinderivate mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,15 — 1,16) im geschlossenen Rohr oxydirt, so erhält man stets nur eine einzige Monochlorphtalsäure, welche den Schmelzpunkt 148° Cels. zeigt.

Die Bildung dieser Chlorphtalsäure sowohl bei der Zerstörung des einen, als auch des andern Benzolrings

*) Bezüglich der Benennung der Schaeffer'schen und der Rumpf'schen Naphtolsulfonsäure herrschen sowohl im Handel, wie auch in wissenschaftlichen Notizen Widersprüche, wesshalb mir Herr Professor Dr. Adolf Claus vorschlug, in Berücksichtigung, dass die Rumpf'sche Säure viel leichter und zwar weit schöner nuancirte Farbstoffe bildet, als die Schaeffer'sche Säure, die letztere als die α-, und die erstere als die β-Monosulfonsäure zu bezeichnen, wie ja auch die als Farben verwendeten β-Derivate des Naphtalins durchweg die entsprechenden Verbindungen der α-Reihe in ihrer Färbekraft und Nuance weit übertreffen. Ich bezeichne desshalb in meiner Schrift die Rumpf'sche Säure stets als

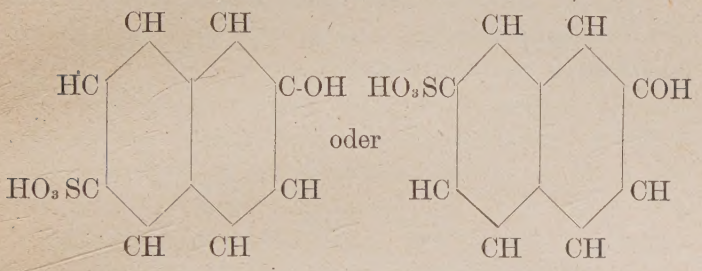
**β-Naphtol-β-monosulfonsäure**

und dementsprechend die Schaeffer'sche als die

**β-Naphtol-α-monosulfonsäure.**

dieses Dichlornaphtalins ist nur dann erklärlich, wenn die Chloratome auf beiden Benzolringen in β-Stellung*) vertheilt stehen.

Mit Rücksicht hierauf kann die Schaeffer'sche Sulfonsäure nur nach einem der beiden nebenstehenden Schemata konstituirt sein.




Da über die Stellung der Sulfon- zur Hydroxylgruppe in der neuen Rumpf'schen Sulfonsäure bis jetzt noch keine näheren Angaben vorliegen und die Säure selbst noch wenig studirt ist, so habe ich es auf gütige Veranlassung von Herrn Professor Dr. Adolf Claus unternommen, Untersuchungen in dieser Richtung anzustellen.

Frühere im hiesigen Universitätslaboratorium unter Leitung von Herrn Professor Claus ausgeführte Arbeiten über die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf die Salze der Naphtolsulfonsäuren haben gezeigt, dass diese Reaktion ein Mittel an die Hand giebt, die Stellung der Sulfon- zur Hydroxylgruppe bis zu einem gewissen Grade zu bestimmen. Auch ich legte meinen Untersuchungen vornehmlich dieses Hilfsmittel zu Grunde.

---

*) Anmerkung: Es ist eine längst konstatirte Thatsache, dass bei dieser Oxydation bald der eine, bald der andere Benzolring des Naphtalins zerrissen wird, so dass bei einem Dichlornaphtalin, welches die Chloratome in α- und β-Stellung auf beiden Seiten des Naphtalins enthält, **zwei** isomere Chlorphtalsäuren erhalten werden.

Als Ausgangsmaterial zu meiner Arbeit verwandte ich das basische Natriumsalz ($C_{10}H_6 \begin{cases} ONa\beta \\ SO_3Na \end{cases}$), welches mir von der Firma „Farbenfabriken vorm. Bayer & Comp. in Elberfeld“ in grösseren Mengen gütigst überlassen wurde.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, der Firma für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die Reindarstellung der freien β-Naphtol β-monosulfonsäure, welche wegen der mangelnden Angaben über ihre Eigenschaften geboten schien, habe ich auf verschiedenen Wegen versucht.

Zuerst wurde die Lösung des basischen Natriumsalzes mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, welche Methode jedoch bald desshalb verlassen wurde, weil sich bei einer bestimmten Concentration stets das neutrale β-Naphtolsulfonsaure Natrium trotz reichlich vorhandener freier Schwefelsäure ausschied.

Ebenso mussten die Versuche, das neutrale Natriumsalz durch concentrirte Lösungen von Chlorcalcium, beziehungsweise Chlorbaryum oder Bleiacetat in die betreffenden Metallsalze umzusetzen, wegen der gleich grossen Löslichkeit der entstehenden Salze fallen gelassen werden.

Versetzt man dagegen die Lösung des neutralen sulfonsauren Natriums mit Bleiessig im Ueberschuss, so gelangt man zu dem gewünschten Resultate, da der hierbei entstehende Niederschlag von basischem naphtolsulfonsaurem Blei in Wasser unlöslich ist.

Durch wiederholtes Auskochen des Niederschlags mit destillirtem Wasser wurde alles anhängende Natriumacetat entfernt. Die so gereinigte, basische, in Wasser unlösliche Bleiverbindung wurde mit der zur Ueberführung in das neutrale Bleisalz erforderlichen Menge

verdünnter Schwefelsäure versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt.

Aus dem Filtrat, welches das neutrale Bleisalz gelöst enthielt, wurde nun durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Blei vollständig abgeschieden und aus der gelbgefärbten Lösung die freie Säure durch Verdunstung des Lösungsmittels im Vacuum krystallinisch erhalten. Sie bildet so kleine Nadeln, welche radial gruppirt sind. Die Nadeln sind in reinem Zustande farblos, glänzend, leicht zerfliesslich, und bräunen sich an der Luft ziemlich rasch. Die Säure ist in Alkohol und Wasser in jedem Verhältniss löslich, unlöslich in Aether, Chloroform.

Beim Eindampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade beginnt schon bei stärkerer Concentration eine Zersetzung einzutreten, wobei als Zersetzungsprodukte β-Naphtol und freie Schwefelsäure nachgewiesen wurden.

Noch charakteristischer ist die Zersetzung der alkoholischen Lösung der freien Säure beim Eindampfen auf dem Wasserbade.

Hierbei wurde sehr bald das Auftreten eines angenehmen, ananasartigen Geruchs wahrgenommen, und aus dem Verdampfungsrückstand konnte vermittelst Chloroform eine krystallinische Masse ausgezogen werden, aus welcher sich durch successive Behandlung mit Kalilauge und Petroleumäther folgende Verbindungen isoliren liessen.

1) Der Aethyläther des β-Naphtols ($C_{10}H_7$-O-$C_2H_5$) Sm. 33° Cels.

2) Der β-Dinaphtyläther ($C_{10}H_7$-O-$C_{10}H_7$) Sm. 105° Cels.

3) Rückgebildetes β-Naphtol Sm. 122° Cels.

Die meisten Salze der β-Naphtol-β-monosulfonsäure scheiden sich aus ihren gesättigten, frischbereiteten

Lösungen in farblosen Krystallen aus, welche sich jedoch beim Liegen an der Luft, namentlich in feuchtem Zustande, rasch bräunen.

Wie die Säure zeigen auch die Salze das Bestreben, beim Krystallisiren sich in radialen Gruppen zu ordnen. Manche Salze sind dagegen so leicht löslich in Wasser, dass sie nicht krystallinisch erhalten werden konnten.

Vor den neutralen Salzen zeichnen sich die basischen Salze noch durch eine schöne blaue Fluorescenz aus.

Auf Zusatz von etwas Salpetersäure färben sich die Salzlösungen schön purpurroth, eine Reaktion, welche die Salze der veräthertten Säuren noch in höherem Maasse zeigen.

**Das neutrale Natriumsalz** wird am bequemsten durch Versetzen einer Lösung des basischen Natriumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure gewonnen, wobei das gebildete Natriumsulfat zuerst auskrystallisirt.

Es krystallisirt in glänzenden, luftbeständigen Blättchen, welche reguläre, sechsseitige Tafeln bilden. Es ist in Alkohol schwer, in Wasser sehr leicht löslich, zeigt neutrale Reaktion und ist nicht hygroskopisch.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

| Angewandt: | | Trockenverlust bei 110°: |
|---|---|---|
| I. 0,427 grm. | = | 0,002 grm. |
| II. 0,364 grm. | = | 0,0015 grm. |

ergaben $Na_2SO_4$:

I. = 0,126 grm. = Na 0,0408 grm.
II. = 0,1055 grm. = Na 0,0342 grm.

Demnach Natrium gefunden:

| Bei I. | bei II. | berechnet für $C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix}$ |
|---|---|---|
| 9,53 % | 9,40 % | 9,36 % |

Das Salz krystallisirt demnach ohne Krystallwasser und hat die Formel:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} OH \\ SO_3Na \end{cases}$$

**Das basische Natriumsalz,** dessen grosse Löslichkeit in Alkohol zur Trennung der Säure von der isomeren $\alpha$-Sulfonsäure dient, wird dadurch dargestellt, dass man die beim Sulfoniren des $\beta$-Naphtols — bei 50—60° Cels. — entstandenen Sulfonsäuren mit überschüssiger Natronlauge versetzt und die Salze mit heissem Alkohol von 80—90% auszieht; nur das basische Natriumsalz der $\beta$-Naphtol-$\beta$-monosulfonsäure löst sich, und krystallisirt beim Erkalten in Form von kugeligen Gebilden, die aus feinen, radial gruppirten Nadeln bestehen.

Die Lösung dieses Salzes fluorescirt stark und reagirt alkalisch. Das Salz ist in Wasser und heissem Alkohol in jedem Verhältniss löslich, äusserst hygroskopisch und färbt sich an der Luft sehr rasch dunkel.

Eine Bestimmung des Trockenverlustes bei 110° Cels. ergab:

Angewandt:

I. 0,6305 grm. aus Alkohol krystallisirtes Salz.
II. 0,445 grm. ergaben Trockenverlust.
I. 0,2805 grm. II. 0,201 grm.
= I. 44,5% II. 45,2% Trockenverlust.

Natriumbestimmung:

Angewandt: bei I. 0,350 grm. trockenes Salz gab:
0,183 grm. $Na_2SO_4$ = 0,0593 grm. Na
bei II. 0,244 grm. trockenes Salz,
gab 0,127 grm. $Na_2SO_4$ = 0,0411 grm. Na.

Demnach Natrium gefunden:

| Bei I. | bei II. | berechnet für $C_{10}H_6 \begin{cases} ONa \\ SO_3Na \end{cases}$ |
|---|---|---|
| 17,00 % | 16,84 %. | 17,16 %. |

Durch Sättigung einer Lösung der freien Säure mit den Carbonaten der betreffenden Metalle stellte ich noch folgende Salze der β-Naphtol-β-monosulfonsäure dar.

**Das neutrale Kaliumsalz,** krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol nur schwierig löslich. Es enthält kein Krystallwasser und ist seine Formel desshalb: $C_{10}H_6 \begin{cases} OH \\ SO_3K \end{cases}$.

**Das basische Kaliumsalz,** welches durch Auflösen von 3 Gramm Aetzkali und 12 Gramm neutralem Kaliumsalz in Alkohol erhalten wurde, war sowohl hierin, als auch in Wasser äusserst löslich; konnte desshalb bei diesem kleinen Versuch nicht krystallisirt erhalten werden.

**Das neutrale Baryumsalz** hinterbleibt beim Verdampfen einer wässrigen Lösung als eine amorphe, hornartige, graubraune Masse, von muscheligem Bruch, welche nach völligem Trocknen leicht zu einem weissen Pulver zerrieben werden kann. Da es in Alkohol unlöslich ist, so kann man das Barytsalz auch in der Weise darstellen, dass man seine concentrirte wässrige Lösung in Alkohol (90%) filtrirt.

Baryumbestimmung.

Angewandt 0,417 Gramm Substanz,
lieferten 0,171 Grm. $BaSO_4$ = 0,1005 Grm. Ba
= 24,1%.

Berechnet für die Formel:

$$\left(C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ SO_3 \end{matrix}\right)_2 Ba = 23{,}5\%\ Ba.$$

**Das basische Baryumsalz** wird aus dem neutralen durch Auflösen desselben in der berechneten Menge Barytwasser und Ausfällen der eingeengten Lösung durch Alkohol gewonnen. Es bildet so ein grünlich gefärbtes, in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht lösliches Pulver.

**Das neutrale Calciumsalz** kann wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser ebenfalls nicht krystallisirt gewonnen werden.

Der Verdampfungsrückstand bildet nach dem Zerreiben ein weissliches, in wasserhaltigem Alkohol leicht lösliches Pulver.

**Das neutrale Zinksalz** krystallisirt aus sehr concentrirten Lösungen in Form von Nadeln aus. In Wasser und Alkohol von ca. 80% ist es sehr löslich.

Eine Krystallwasserbestimmung ergab:

Angewandte Substanz 0,4695 Grm.

Trockenverlust bei 110° Cels. = 0,0305 Grm.

Berechnet für 2 mol. $H_2O$ = 6,58%

Gefunden = 6,49% $H_2O$.

Mithin ist die Formel für das Zinksalz =

$$\left(C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ SO_3 \end{matrix}\right)_2 Zn + 2\,H_2O.$$

**Das neutrale Bleisalz** wurde gelegentlich der Gewinnung der Säure aus dem basischen β-Naphtol-β-monosulfonsaurem Blei durch Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure in wässriger Lösung erhalten.

Die Lösung wurde zur Gewinnung des Bleisalzes mit reinem Bleicarbonat digerirt, und schliesslich unter Durchleiten eines Kohlensäurestroms eingedampft.

Es krystallisirt in farblosen glänzenden Rhomboëdern und ist in Wasser und wasserhaltigem Alkohol leicht löslich.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz = 1,0082 Grm.

Trockenverlust bei 115° Cels. = 0,0662 Grm.

berechnet für 2 mol. $H_2O$ = 5,23% für 3 mol. = 7,64%

Gefunden 6,56% $H_2O$.

Die Bleibestimmung des bei 115° getrockneten Salzes ergab aus 0,5859 Grm. Substanz 0,2702 Grm. $PbSO_4$ entsprechend 0,1846 Grm. Pb. = 31,51%.

Berechnet für die Formel:

$$\left(C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ SO_3 \end{matrix}\right)_2 Pb = 31{,}69\%\ Pb.$$

Mithin ist die Formel für das Bleisalz:

$$\left(C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ SO_3 \end{matrix}\right)_2 Pb + 2\tfrac{1}{2}\ H_2O.$$

**Von den basischen Bleisalzen** wurden beim Versetzen einer heissen, verdünnten Lösung von neutralem naphtolsulfonsaurem Natrium mit Bleiessig drei verschiedene Verbindungen erhalten.

Das eine von diesen basischen Bleisalzen fiel sofort in Form eines schweren Niederschlags aus, und hat jedenfalls eine wechselnde Zusammensetzung je nach der Zahl der in das neutrale Bleisalz eintretenden und die Basicität bedingenden Bleioxydmoleküle.

Aus der von diesem Niederschlag noch heiss abfiltrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten eine Verbindung aus, welcher die Formel

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} O - Pb \\ SO_3 - Pb \end{matrix} O$$

zukommen dürfte. Man erhält dieselbe in Form von schwefelgelb gefärbten, radial gruppirten Krystallen, welche, einmal auskrystallisirt, in Wasser nur spurenweise löslich sind.

Eine Bleibestimmung ergab folgendes Resultat:

0,4745 Grm. Substanz lieferte:

0,438 grm. $PbSO_4$ = 0,30 grm. Pb = 63,21%

Berechnet für:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} OPb - OH \\ SO_3Pb - OH \end{cases}$$

Pb = 61,8% und für

$$C_{10}H_6 \begin{cases} O - Pb \\ SO_3 - Pb \end{cases} > O$$

Pb = 63,68%.

Aus der von dem eben beschriebenen, basischen Bleisalz abgegossenen Mutterlauge scheidet sich nach mässigem Einengen der Flüssigkeit ein anderes basisches Bleisalz aus, welches eine rothe Farbe und eine von dem früher beschriebenen Bleisalz völlig verschiedene Krystallform zeigt.

Es scheint diesem Salz die Formel

$$C_{10}H_6 \begin{cases} OPb - OH \\ SO_3Pb - OH \end{cases}$$

zuzukommen. Denn eine Bleibestimmung ergab bei Anwendung von 0,8085 grm. Substanz

0,735 grm. $PbSO_4$ = 0,5021 grm. Pb = 62.1%

Berechnet für:

$C_{10}H_6 \begin{cases} O - Pb \\ SO_3Pb \end{cases} > O$ Pb = 63,68%

und für

$C_{10}H_6 \begin{cases} OPb - OH \\ SO_3Pb - OH \end{cases}$ Pb = 61,8%.

## Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf die Natriumsalze der β-Naphtol-β-monosulfonsäure.

Im Allgemeinen wurde bei diesen Versuchen das in der Original-Arbeit von Claus und Zimmermann angegebene Verfahren zu Grunde gelegt und der von denselben eingeschlagene Weg eingehalten.

Die Versuche wurden sowohl mit dem neutralen, als auch dem basischen Natriumsalz vorgenommen, nachdem man die Salze zuvor feingepulvert und bei 130° Cels. scharf getrocknet hatte. Die Salze wurden dann mit einer molekularweise wechselnden Menge Phosphorsuperchlorid im Kolben zusammengebracht und durch tüchtiges Schütteln innig gemischt. Bei sämmtlichen Versuchen kamen ausschliesslich Destillirkolben mit angeschmolzenem Ansatzrohr zur Verwendung, wobei der Verschluss der Oeffnung mit einem Uhrglase bewerkstelligt wurde.

In qualitativer Beziehung waren die Reaktionsprodukte aus dem basischen Salz dieselben, wie aus dem neutralen Salz; doch ging die Einwirkung auf das neutrale Natriumsalz viel ruhiger und glatter vor sich. Ausserdem waren die Ausbeuten an den für diese Arbeit wichtigeren Verbindungen, namentlich an Dichlornaphtalin, bei Anwendung des neutralen Salzes, weitaus günstigere.

Die a priori nicht ausgeschlossene Vermuthung, es könnte in dem basischen Salze die Hydroxylgruppe

des Naphtols, in Folge der Anwesenheit des Natrium-Atoms an Stelle des Wasserstoffs, leichter durch Chlor ersetzt werden, traf jedoch **nicht** ein, denn es konnte **in keinem Falle** bei Anwendung des basischen Salzes eine Chlornaphtalinsulfonsäure-Verbindung erhalten werden. Dagegen war die Ausbeute an Phosphorsäure-Estern hierbei eine ausgiebigere. Die Zeit der Einwirkung betrug, wenn die Temperatur nicht höher als 150° Cels. genommen wurde, zwei Stunden, während das Erhitzen auf 165° zur Erzielung einer besseren Ausbeute an Dichlornaphtalin 6 bis 7 Stunden lang fortgesetzt wurde.

Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde stets in der Weise verarbeitet, dass man es mit Wasser übergoss, um die gebildeten anorganischen Zersetzungsprodukte aufzulösen; da letztere hierbei zum Theil unter starker Erwärmung weiterhin zerlegt werden, so musste man das Gefäss äusserlich gut kühlen.

Oefters — falls die Einwirkung unter 110° Cels. stattgefunden, von dem gebildeten Phosphoroxychlorid also gar nichts abdestillirt war — fügte man zu der Reaktionsmasse gleich Aether und kleingehacktes Eis.

Um die letzten anorganischen Anhängsel von dem organischen Reaktionsprodukt zu entfernen, löste man schliesslich letzteres in Aether und schüttelte die Lösung wiederholt mit destillirtem Wasser gut durch.

Die so erhaltene ätherische Schicht lieferte nach dem freiwilligen Abdunsten des Aethers einen mehr oder weniger braun gefärbten Syrup, welcher fortwährend Spuren von Salzsäuredämpfen entwickelte, und aus welchem sich, mit Ausnahme des Dichlornaphtalins, direkt kein einheitlicher Körper isoliren liess.

Daher suchte man durch Kochen mit Wasser die Reaktionsmasse in drei Klassen von Körpern zu trennen:

I. Mit Wasserdämpfen flüchtige Verbindungen;

Hierher gehören: Dichlornaphtalin und Chlornaphtol.

II. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtige und in Wasser unlösliche Verbindungen, zu welchen vor allem die Phosphorsäure-Ester gehören.

III. Mit Wasserdampf nicht flüchtige, in Wasser aber lösliche Verbindungen, welche aus ätherificirten Sulfonsäuren, rückgebildeter Sulfonsäure und ätherificirten Phosphorsäuren bestehen.

Da die Eigenschaft der β-Naphtol-β-monosulfonsäure, basische Salze zu bilden, die Vermuthung nahe legte, dass Hydroxyl- und Sulfongruppe auf derselben Seite des Naphtalinkerns stehen würden, so schien es wahrscheinlich, dass man bei der Einwirkung von einem Molekül Phosphorsuperchlorid auf ein Molekül Natriumsalz neben dem Chlorid auch das innere Anhydrid $\left(C_{10}H_6 \begin{matrix} O \\ SO_2 \end{matrix}\right)$ erhalten, und letzteres als solches zu isoliren im Stande sein würde. Ich richtete daher mein Hauptaugenmerk auf die beiden eben genannten Verbindungen, nämlich auf das Naphtolsulfonchlorid und das innere Anhydrid, sowie auf die mit Wasserdämpfen flüchtigen Verbindungen, das Chlornaphtol und Dichlornaphtalin, von welchen Körpern die beiden letzteren durch Oxydation Verbindungen liefern, aus welchen sich die Stellung der Sulfon- zur Hydroxylgruppe eventuell leicht nachweisen lässt.

Um die erstgenannten Verbindungen zu erhalten, wurden verschiedene Versuche bei 70°, 100° und 120° Cels. angestellt, um zu dem gewünschten Resultate zu kommen.

Immer wurde ein brauner Syrup erhalten, aus welchem sich selbst bei wochenlangem Stehen unter dem Recipienten der Luftpumpe nichts ausschied, und bei welchem man fortwährend entweichendes Salzsäure-Gas nachweisen konnte.

Dieser Syrup löste sich nachher nur noch zum Theil in Aether auf, und erhielt man beim Versetzen mit $Na_2CO_3$ zum grössten Theil das β-naphtolmonosulfonsaure Natrium neben drei anderen später zu erwähnenden Körpern zurück.

Da die Rückbildung des sulfonsauren Natriums die Anwesenheit des Sulfonchlorids eventuell auch die des inneren Anhydrids angezeigt hatte, so hoffte ich diese Verbindungen durch Ueberführung in das betreffende Sulfamid nachzuweisen, und letzteres als solches rein zu erhalten. Denn sowohl das innere Anhydrid, als auch das Sulfonchlorid bilden durch Einwirkung von Ammoniak das gleiche Säure-Amid.

Ausserdem hoffte ich noch von der Menge des gebildeten Chlorammoniums auf die Menge des vorhanden gewesenen Sulfonchlorids schliessen zu können; denn während das Anhydrid ein Molekül Ammoniak direkt addirt, wird beim Sulfonchlorid Chlorwasserstoff, bez. Chlorammonium abgespalten:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} O \\ SO_2 \end{cases} > + NH_3 = C_{10}H_6 \begin{cases} OH \\ SO_2\,NH_2 \end{cases}$$

$$C_{10}H_6 \begin{cases} OH \\ SO_2\,Cl \end{cases} + 2\,NH_3 = C_{10}H_6 \begin{cases} OH \\ SO_2\,NH_2 \end{cases} + NH_4\,Cl.$$

Um diese Reaktion auszuführen, schüttelte ich das in Aether gelöste Reaktionsprodukt mit Chlorcalcium gut durch; bald schied sich eine harzige Masse, welche an dem Chlorcalcium anklebte, aus. Dieselbe wurde später zur Entfernung des Chlorcalciums mit Wasser ausgezogen und das erhaltene Harz nach gründlichem Auskneten mit destillirtem Wasser mit Alkohol behandelt, worin es sich mit saurer Reaktion klar löste.

Durch Behandeln mit reinem, frischgefülltem Baryumcarbonat gelang es, ein in Wasser sehr leicht

lösliches Barytsalz zu erhalten, dessen qualitative Analyse durch den Nachweis von P, S und Cl eine Aetherphosphorsäure des β-Naphtolsulfonchlorids vermuthen liess. Von einer genaueren Untersuchung wurde jedoch, als nicht in den Rahmen dieser Arbeit gehörend, Abstand genommen.

In die ätherische Lösung, welche nun viel heller geworden, leitete man nach dem Filtriren gut getrocknetes Ammoniakgas ein. Die gewünschte Ausscheidung eines gelb gefärbten, krystallinischen Körpers erfolgte auch sofort, und erhielt man nach dem Abfiltriren des Aethers eine in Wasser lösliche Schmiere, welche nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure sich grösstentheils wieder als harzartige Schmiere ausschied, während in der wässrigen Lösung bedeutende Mengen von Chlorwasserstoff nachgewiesen werden konnten. Das ausgeschiedene Produkt scheint in der That das gewünschte Sulfamid zu sein, welches mit überschüssigem Ammoniak ein in Wasser lösliches Salz

$$\left(C_{10}H_6 \begin{<} \begin{matrix} O\,NH_4 \\ SO_2\,NH_2 \end{matrix}\right)$$

bildet; es gelang jedoch nicht, auf eine der bekannten Methoden das Amid rein zu erhalten; durch Erhitzen mit Natronlauge entstand freies Ammoniak neben blau fluorescirendem basischem Natriumsalz der Sulfonsäure.

Durch diesen Versuch glaube ich einerseits die Existenz von Sulfonchlorid in der ursprünglichen Reaktionsmasse, andererseits die Unmöglichkeit, das Sulfamid der β-Naphtolmonosulfonsäure rein darzustellen, hinlänglich nachgewiesen zu haben, um so mehr als dieser Versuch in verschiedenen Abänderungen fünfmal wiederholt wurde, ohne dass man je zu einem positiven Resultat gelangen konnte.

Die Frage, ob auch das gesuchte innere Anhydrid in der ursprünglichen Reaktionsmasse enthalten war, bleibt jedoch unentschieden, da bei dem unklaren Verlauf der Reaktion selbst, an eine quantitative Verfolgung derselben nicht zu denken war.

Von den durch Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser entstehenden, nicht flüchtigen Verbindungen habe ich nur einige zu isoliren versucht, nachdem diese Verbindungen von Claus und Zimmermann[1]) bei der β-Naphtol-α-monosulfonsäure bereits hinlänglich untersucht worden sind, und dieselben von nur untergeordnetem Interesse für meine Arbeit waren.

Dabei wurde constatirt, dass auch die β-Naphtol-β-monosulfonsäure, bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid sich in ganz analoger Weise veräthert, wie die α-Monosulfonsäure, nur fand ich noch einige verätherte Verbindungen, welche Zimmermann entweder nicht erhalten hat, oder aus dem Reaktionsprodukt nicht isoliren konnte.

Hierbei erwähne ich vor allem den Schwefligsäure-Ester des Chlornaphtols $\left(SO < \begin{matrix} OC_{10} H_6 Cl \\ OC_{10} H_6 Cl, \end{matrix}\right)$ welcher sich in dem Reaktionsprodukt von zwei mol. Phosphorsuperchlorid auf ein mol. Natriumsalz (bei 150° Cels.) vorfindet.

Seine Bildung geschieht nach der allgemeinen Methode, Schwefligsäure-Ester darzustellen, nämlich durch Einwirkung von Thionylchlorür auf Chlornaphtol.

In vorliegendem Falle ist die Reaktion so zu denken, dass durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf das β-Naphtolsulfonchlorid, Chlorthionyl und Chlornaphtol neben Phosphoroxychlorid entsteht,

[1]) Berl. Ber. XIV. 1477 ff.

worauf die Reaktion nach folgendem Schema eintritt:

$$SO\,Cl_2 + 2C_{10}H_6 \begin{cases} OH \\ Cl \end{cases} = 2\,H\,Cl + SO \begin{cases} OC_{10}H_6\,Cl \\ OC_{10}H_6\,Cl. \end{cases}$$

Es gelang mir zwar nicht, den Ester selbst frei herzustellen, doch ist seine Existenz in dem Reaktionsprodukt ebenso erklärlich, als durch das Auftreten von schwefliger Säure beim Kochen des gut ausgewaschenen Reaktionsproduktes mit Barytwasser nachgewiesen, wobei Chlornaphtol abgespalten wird.

Von den mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen und in Wasser selbst unlöslichen Verbindungen erwähne in dem Reaktionsprodukt der Einwirkung von zwei resp. auch von drei Molekülen Phosphorsuperchlorid bei 150° bez. 165° Cels. in erster Linie den ebenfalls von Zimmermann aus der $\alpha$-Monosulfonsäure erhaltenen gemischten Phosphorsäure-Ester des Chlornaphtols und der Naphtolsulfonsäure.

Es gelang auch mir nicht, den Ester völlig rein darzustellen, da gerade in dieser Reaktionsmasse, bei der Einwirkung mehrerer Moleküle Phosphorsuperchlorid, eine grosse Anzahl complicirter verätherter Verbindungen enthalten ist, so z. B. auch der Chlornaphtolschwefligsäure-Ester.

Dieser Ester, für welchen von Zimmermann die Formel:

$$O{=}P \begin{cases} OC_{10}H_6Cl \\ OC_{10}H_6SO_2OH \\ OC_{10}H_6Cl \end{cases}$$

aufgestellt ist, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nur langsam. Man kann ihn in der Weise isoliren, dass man die mit Wasser und Aether gereinigte Reaktionsmasse 6 bis 8 Stunden lang mit Wasser kocht, wobei man zweckmässig gespannten Wasserdampf durchleitet. Hiedurch entfernt man die mit Wasserdämpfen

flüchtigen Verbindungen, während ein Theil der nicht flüchtigen unter Umsetzung mit Wasser Chlorwasserstoff abspaltet und sich in Wasser unter theilweiser Zersetzung löst. Nach dem Erkalten findet sich auf dem Boden des Destillirkolbens ein mehr oder weniger flüssiges Harz, aus welchem man durch Ausschütteln mit alkoholischer Natronlauge den gewünschten Ester ausziehen kann.

Nach dem Verdampfen des Alkohols fällt derselbe beim Ansäuern in Gemeinschaft mit dem Chlornaphtol aus, und kann man dann aus dem Gemisch durch Extraktion mit Aether oder Benzin das Chlornaphtol vollständig entfernen.

Der Körper ist in Alkohol leicht löslich, doch scheint ihn noch eine andere Verbindung anzuhängen (indem eine ausgeführte Phosphorbestimmung — die Daten sind mir leider abhanden gekommen — nur annähernde Zahlen ergab). Mit Barytwasser gekocht, zerfällt dieser Ester leicht in seine Bestandtheile, das Chlornaphtol, die Sulfonsäure und Phosphorsäure,

In demjenigen Theil des Harzes, welcher sich bei dem Ausschütteln mit der alkoholischen Natronlauge, behufs Gewinnung vorstehend beschriebener Verbindung, nicht gelöst hatte, fand ich endlich noch einen Körper, welchen Zimmermann in seiner Arbeit nicht erwähnt, nämlich den **Trichlornaphtolphosphorsäure - Ester,** dessen Bildung aus Clornaphtol und Phosphoroxychlorid sich nach folgender Formel erklären lässt:

$$PO Cl_3 + 3 C_{10} H_6 Cl OH = 3 H Cl + O = P = (O C_{10} H_6 Cl)_3$$

Der Trichlornaphtolphosphorsäure - Ester ist in Aether sehr wenig, leichter dagegen in Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterer Lösung in Form von Blättchen aus. Man gewinnt ihn, wie bereits angeführt, indem man das Reaktionsprodukt von drei Molekülen Phosphorsuperchlorid auf ein Molekül Salz, zur Ent-

fernung des Dichlornaphtalins mit Wasser kocht, hierauf den in Wasser unlöslichen, harzigen Rückstand mit alkoholischer Natronlauge ausschüttelt, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Der auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand wird mit Aether extrahirt, und durch Auflösen und Umkrystallisiren in Alkohol der Trichlornaphtolphosphorsäure-Ester erhalten.

Von den in Wasser nach dem Kochen des Reaktionsproduktes löslichen Verbindungen erhielt ich eine Reihe von ätherificirten Sulfon- und Phosphorsäuren, wie sie von Zimmermann bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf die β-Naphtol-α-monosulfonsäure beobachtet und ausführlich beschrieben worden sind.

Ich verweise desshalb auf dessen Arbeit und gehe sofort über zu den mit Wasserdämpfen flüchtigen Verbindungen, von welchen sich von der β-Naphtol-β-monosulfonsäure zwei ableiten lassen. Hierbei ist bei der einen nur die Sulfon-Gruppe durch Chlor ersetzt, während in der andern sowohl die Sulfon- als auch die Naphtolhydroxyl-Gruppe durch Chlor eliminirt ist.

Es sind dies:

1) Chlornaphtol $C_{10}H_6 \begin{cases} OH\,\beta \\ Cl \end{cases}$

2) Dichlornaphtalin $C_{10}H_6 \begin{cases} Cl\,\beta \\ Cl \end{cases}$

welche Beide bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Salz bei 150°, sowie bei Einwirkung von drei Moleküle Phosphorsuperchlorid bei 165—170° Cels. erhalten wurden.

**Das Dichlornaphtalin**

$$C_{10}H_6 \begin{cases} Cl\,\beta \\ Cl \end{cases}$$

zeigte einen Schmelzpunkt von 61,5° Cels. (unkorr.) und einen Siedepunkt von 286° Cels. (unkorr.)

Es ist somit mit dem Θ-Dichlornaphtalin von Cleve[1]) identisch, welcher dasselbe beim Behandeln von β-Nitronaphtalin-β-sulfonsäure mit Phosphorsuperchlorid darstellte.

Dieses Dichlornaphtalin krystallisirt aus Aether-Alkohol in kleinen Blättchen, welche zu warzenförmigen Gebilden vereinigt sind. Es sublimirt in flachen, glänzenden Blättchen; doch muss die umgebende Temperatur eine sehr niedrige sein, da es sonst sehr leicht schmilzt und von den Wänden des übergestellten Trichters wieder zu dem unreinen Produkt zurückfliesst.

Man erreicht dies dadurch sehr bequem, dass man den betreffenden Trichter mit einem sehr dünnen Bleirohr umwickelt und kaltes Wasser durch letzteres leitet.

Sehr schön krystallisirt erhält man das Dichlornaphtalin durch Versetzen seiner heissen alkoholischen Lösung mit etwas Wasser bis zur bleibenden Trübung; beim Erkalten scheidet sich dann das Dichlornaphtalin in kleinen, glänzenden Blättchen grösstentheils aus.

Es siedet bei 286° Celsius (unkorr.) unzersetzt.

In Wasser ist es unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig etc.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. Verbrennung.

0,178 Grm. Substanz lieferte:

0,3945 Grm. $CO_2$ = 0,1075 Grm. C = 60,39%
0,055 Grm. $H_2O$ = 0,0061 Grm. H = 3,42%.

| Berechnet für $C_{10} H_6 Cl_2$ | Gefunden |
|---|---|
| C = 60,92% | 60,39% |
| H = 3,04% | 3,42% |
| Cl = 36,04% | 36,57%. |

[1]) Bullet. 29. 415.

II. Chlorbestimmung.

0,231 Grm. Substanz ergab:

0,3412 Grm. Ag Cl = 0,0844 Gr. Cl = 36,57%.

Darstellung: Neutrales β-Naphtol-β-monosulfonsaures Natrium (10 Theile) wird mit drei Molekülen Phosphorpentachlorid (25,5 Theile) in einem Kolben zusammengegeben, die Mischung durch gründliches Schütteln bewerkstelligt, und dann während 6—7 Stunden im Oelbade auf 165—170° Cels. erhitzt. Nachdem man die Reaktionsmasse in der bereits früher angegebenen Weise gereinigt, destillirt man das Dichlornaphtalin mit Wasserdampf über. Es scheidet sich in dem Destillat als krystallinische Masse aus. Dieselbe wird in Alkohol aufgelöst und mit Natronlauge digerirt, wobei sich alles Chlornaphtol zu Chlornaphtol-Natrium umsetzt, so dass bei Zusatz von Wasser nur Dichlornaphtalin ausfällt, während das Chlornaphtol-Natrium in Lösung bleibt.

Durch Destillation dieses rohen Dichlornaphtalins erhielt ich ein Produkt, das gegen 61° Cels. schmolz, und welches durch Umkrystalliren vollends ganz rein mit dem Schmelzpunkt 61,5° erhalten wurde.

Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle nur 18% gegen 75% der theoretischen Ausbeute. Bei Verwendung des basischen Natriumsalzes betrug dieselbe nur etwa 6%.

**Das Chlornaphtol,** welches zugleich mit dem Dichlornaphtalin erhalten wurde, zeigte den Schmelzpunkt 101° Cels. (unkorr.). Es ist in heissem Wasser ziemlich löslich und scheidet sich beim Erkalten in Form von baumartigen Gebilden, welche aus sehr feinen Nadeln bestehen, aus. Das Chlornaphtol ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig etc. sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in sehr feinen Nadeln, welche eisblumenartig an den Gefässwänden haften.

In Petroläther ist das Chlornaphtol ziemlich schwierig löslich und krystallisirt es aus dieser Lösung in tadelloser Reinheit. Es sublimirt äusserst leicht in sehr feinen farblosen, glänzenden Nadeln, welche sich beim Abnehmen gerne verfilzen. Um die Unterscheidung dieses Chlornaphtols von seinen Isomeren zu erleichtern, und um seine Beziehungen zu Θ-Dichlornaphtalin anzudeuten, möchte ich die Bezeichnung Θ-Chlornaphtol für die vorliegende Verbindung anempfehlen.

0,228 grm. Substanz lieferten beim Verbrennen:
0,562 grm. $CO_2$ = 0,1532 grm. C = 67,19% C.
0,089 grm. $H_2O$ = 0,00988 gr. H = 4,33% H.

Eine Chlorbestimmung ergab aus 0,2709 grm. Substanz:
0,2188 gr. Ag Cl = 0,05416 grm. Cl. = 19,99%

| Berechnet für $C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}$ | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{10}$ = 67,23% | 67,19% |
| $H_7$ = 3,92% | 4,33% |
| Cl = 19,89% | 19,99% |

Darstellung. Man gewinnt es in ziemlicher Menge (ca. 5% des angewandten Natriumsalzes) bei der Darstellung von Dichlornaphtalin als Nebenprodukt. Etwas ausgiebiger ist die Ausbeute, wenn man zwei Moleküle Phosphorsuperchlorid (17 Theile) auf ein Molekül sulfonsaures Natrium (10 Theile) bei 150° Cels. zwei bis drei Stunden einwirken lässt.

Man bekommt das Chlornaphtol zum Theil neben Dichlornaphtalin im Destillat, zum Theil scheidet es sich in der im Destillationskolben zurückbleibenden Flüssigkeit beim Erkalten in Flocken aus. Es scheint in dem Reaktionsprodukt nicht direkt als solches vorhanden zu sein, sondern sich erst aus den Phosphorsäure- und Schwefligsäure-Estern bei deren Zerlegen

durch längeres anhaltendes Kochen mit Wasser zu bilden. Denn beim Beginn der Destillation mit Wasserdampf ging ausschliesslich nur Dichlornaphtalin über, während sich das Chlornaphtol erst nach längerem Kochen mit den Wasserdämpfen verflüchtigte.

Aus den mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Verbindungen wurde das Chlornaphtol zuletzt in der Weise gewonnen, dass man dieselben nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge durch Einleiten von Wasserdampf mehrere Stunden lang erhitzte, wobei eine Zersetzung der Verbindungen in ihre Componenten eintrat.

Nach dem Ansäuern des Reaktionsproduktes schied sich beim Erkalten Chlornaphtol noch in ziemlicher Menge aus. Dieses Chlornaphtol wurde jedoch wegen geringer Beimischungen von β-Naphtol nur zur Herstellung des später zu erörternden Dioxydinaphtalinäthers verwandt. Das Chlornaphtol wurde in der Weise gereinigt, dass man dasselbe mit alkoholischer Natronlauge digerirte, nach dem Lösen den Alkohol verjagte und es endlich durch Ansäuern der filtrirten Flüssigkeit ausschied.

Durch Lösen in Aether-Alkohol und nachherigem Zusatz von etwas Wasser erhielt man das Chlornaphtol in ziemlicher Reinheit. Völlig rein erhielt man es durch Sublimation, oder durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther.

Der Siedepunkt des Θ-Chlornaphtols wurde bei 307 bis 308° Cels. (unkorr.) gefunden.

Das Chlornaphtol wurde bereits von kalter verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 oxydirt, ohne dass man einen einheitlichen Körper daraus darstellen konnte. Versuche, das Chlornaphtol durch Schmelzen mit Kaliumhydrat in ein Dioxynaphtalin überzuführen, ergaben kein Resultat.

## Reaktion des Dichlornaphtalins und des Chlornaphtols beim Zusammenschmelzen mit Soda und Salpeter.

Gelegentlich der Prüfung von rohem Dichlornaphtalin, welches nicht mit Wasserdampf destillirt worden war, auf die Anwesenheit von Phosphorsäure-Estern hatte ich beim Schmelzen einer Probe mit Soda und Salpeter das Entweichen eines schwefelgelben Dampfes beobachtet und fand bei näherer Untersuchung, dass dieser Dampf aus einem einheitlichen Körper besteht, und dass diese Verbindung ziemlich leicht rein in Form eines Sublimats zu erhalten ist.

Der bei diesem Prozess entstehende Körper zeigte sich frei von Chlor- und Stickstoff; er musste daher entweder ein Chinon, ein Napthylenoxyd, oder ein Aether eines Dioxynaphtalins sein.

Um die Frage zu entscheiden, ob und in welcher Weise bei dieser Reaktion der Salpeter eine Rolle spiele, wurde Chlornaphtol allein mit Soda erhitzt. Sämmtliches Chlornaphtol entwich unzersetzt, der Salpeter hatte also bei der Reaktion mitgewirkt, doch scheint er hierbei nur als Sauerstoffüberträger aufzutreten. Als man dagegen an Stelle der Soda frischgebrannten Kalk, welcher mit etwas Wasser angenetzt worden war, verwendete, so erhielt man den gelben Körper auch ohne Zusatz von Salpeter; doch muss hierbei zur Gewinnung des Körpers die Temperatur augenscheinlich weit höher getrieben werden, wodurch

eine äusserst geringe Ausbeute erzielt wird, da weitaus das meiste Chlornaphtol resp. Dichlornaphtalin bereits vor Eintritt der Reaktion abdestillirt.

Letzterer Versuch wurde wiederholt ausgeführt und stets derselbe Körper erhalten, so dass man eines Theils sicher sein durfte, dass sich der Körper einfach beim Einwirken von Calciumoxyd auf Chlornaphtol resp. Dichlornaphtalin in höherer Temperatur bilde, während andererseits bewiesen wurde, dass die Verbindung kein Oxydationsprodukt ist.

Die Analyse, sowie die ausgeführte Dampfdichte-Bestimmung liess vermuthen, dass die Reaktion nach folgendem Schema verlaufen ist:

$$2\ C_{10}H_6Cl_2 + 2\ Na_2CO_3 \text{ (oder } 2\ CaO) =$$

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > C_{10}H_6 + 2\ CO_2 + 4\ NaCl \text{ (bez. } 2\ CaCl_2)$$

und

$$2\ C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} + Na_2CO_3 \text{ (oder } CaO) =$$

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > C_{10}H_6 + CO_2 + 2\ NaCl \text{ (bez. } CaCl_2) + H_2O$$

denn eine ausgeführte Elementar-Analyse ergab folgende Ziffern:

| Gefunden | | Berechnet für: | |
|---|---|---|---|
| bei I | bei II | $C_{10}H_6O_2$ | $C_{10}H_6O$ |
| C = 83,83% | 84,28% | C = 75,95% | C = 84,51% |
| H = 4,15% | 4,13% | H = 3,80% | H = 4,22%. |

Analyse I.

Angewandt: 0,1645 Grm. Substanz gaben:
0,505 Grm. $CO_2$ = 0,138 C = 83,83%
0,0615 Grm. $H_2O$ = 0,00683 H = 4,15%.

Analyse II.

Angewandt: 0,1864 Grm. Substanz gaben:
0,5761 Grm. $CO_2$ = 0,1571 Grm. C = 84,28% und
0,0694 Grm. $H_2O$ = 0,00771 Grm. H = 4,13%.

Die Dampfdichte-Bestimmung wurde nach V. Meyer in der von H. Schwarz angegebenen Vereinfachung[1]) ausgeführt, und wurde dabei folgendes Resultat erhalten:

Angewandt: 0,164 Grm. Substanz

$t = 24^0$ Cels. $b = 747$ mm. vol. $= 13{,}6$ ccm

daraus $v^0 = 12{,}2$ ccm. und $D = 150$.

Berechnet für $C_{10}H_6O$ $D = 71$

und für $C_{10}H_6 < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > C_{10}H_6$ $D = 142$.

Bei dieser Dampfdichte-Bestimmung wurde beobachtet, dass meine neue Verbindung, welcher also die Formel

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > C_{10}H_6$$

zukommt, erst bei einer Temperatur von ca. 500° Cels. unter geringfügiger Zersetzung destillirt, denn bei einem Versuch, die Dampfdichte bei einer Temperatur von ca. 420° Celsius auszuführen, schmolz der Körper im Platinschiffchen und verdampfte nur minimal. (Die Temperatur wurde aus dem durch das Erhitzen der Röhre verdrängten Luftvolum berechnet.)

Dieser β-Dioxynaphtalinäther (oder β-Dinaphtylenoxyd, wie man ihn analog dem Diäthylenoxyd auch nennen kann) wird durch Sublimation in schönen goldgelben, glänzenden Nadeln, welche in Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind, erhalten.

In Chloroform, Eisessig, Aether und Alkohol löst er sich verhältnissmässig schwer mit schwefelgelber Farbe und meergrüner Fluorescenz. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff zeigt letztere Eigenschaft nicht.

In unreinem Zustande löst sich der Aether in Eisessig mit prachtvoll hochrother Farbe und blauer Fluorescenz — eine so scharfe Reaktion, welche leicht die Reinheit der Verbindung beurtheilen lässt.

[1]) Berl. Ber. XVI. 1051 ff.

In Wasser ist er unlöslich; auch wird er von kochender Natronlauge nicht angegriffen. Mit Wasser in einer eingeschmolzenen Röhre zwei und eine halbe Stunde lang auf 170° Cels. erhitzt, veränderte er sich nicht, beim Destilliren über schwach glühenden Zinkstaub zersetzt er sich nur unbedeutend, erst bei heller Rothgluth bildet er glatt Naphtalin.

Der β-Dioxynaphtalinäther schmilzt bei 229° Cels. (unkorr.). Er wird am besten dadurch gewonnen, dass man das Reaktionsprodukt, welches man bei der Einwirkung von drei Molekülen Phosphorsuperchlorid auf ein Molekül neutrales sulfonsaures Natrium bei 165° Cels. erhält, nur kurze Zeit mit Wasser kocht und die dabei erhaltene, in Wasser unlösliche Masse mit einer Mischung von sechs Theilen entwässerter Soda und einem Theil Kalisalpeter versetzt und in der Wärme innig mischt.

Diese Mischung wird dann in kleineren Portionen in einer Porzellan- oder emaillirten Eisenschale unter Umrühren stark erhitzt. Zuerst entweicht der weisse Dampf von Dichlornaphtalin und Chlornaphtol, bis bei einer Temperatur von über 300° Cels. ein schwefelgelber Dampf zu entweichen anfängt, worauf man die Reaktion unterbricht und die Schale mit Hilfe eines Trichters zudeckt. Nach dem Erkalten wird die Masse zerrieben und zur Verjagung von noch unzersetztem Chlornaphtol und Dichlornaphtalin noch einmal kurze Zeit erhitzt.

Aus der so erhaltenen Masse wird hierauf der Dioxynaphtalin-Aether im Sandbad, welches auf ca. 300° erhitzt sein muss, heraussublimirt. Man erhält ihn dann in wunderschönen, goldgelben, glänzenden Nadeln, theilweise als Teppich lose über dem Reaktionsgemisch ausgebreitet, theils an den Trichter ansublimirt.

Man kann den Körper auch aus β-naphtol-β-monosulfonsaurem Natrium beim Erhitzen mit Soda und Salpeter gewinnen; doch ist die Ausbeute nur eine sehr spärliche und muss die Reaktion hierbei sehr vorsichtig gehandhabt werden, da bei zu grosser Hitze auch beim Erhitzen im offenen Gefäss leicht heftige Explosionen stattfinden, — eine Thatsache, welche mich von dieser anscheinend bequemeren Darstellungs-Methode abzustehen, nur zu bald veranlasste.

Ich versuchte noch aus diversen anderen Chlornaphtolen und Dichlornaphtalinen[1]) die analogen Verbindungen, sowie aus einigen im hiesigen Universitäts-Laboratorium hergestellten Trichlornaphalinen Derivate dieses Dioxynaphtalin-Aethers zu erhalten, konnte aber nur bei einem und zwar bei dem von Claus und Zimmermann aus der β-Naphtol-α-monosulfonsäure hergestellten Chlornaphtol (Sm. 115° C.), resp. Dichlornaphtalin (Sm. 135° C.), einen ähnlichen Verlauf der Reaktion beobachten. Das hierbei erhaltene Sublimat bestand aus einem gelbgefärbten, gleichfalls in Alkalien unlöslichen, chlor- und stickstofffreien Körper, welcher nach einmaligem Umsubliminen den Schmelzpunkt 260° Cels. (unkorr.) zeigte.

Von einer Analyse etc. musste wegen der geringen, zu Gebote stehenden Menge Chlornaphtols abgesehen werden.

---

[1]) Da über einige dieser Naphtalinderivate im hiesigen Universitäts-Laboratorium z. Z. noch gearbeitet wird, so muss ich mich — um den betreffenden Herren nicht vorzugreifen — mit der Anführung der gemachten Versuche begnügen, ohne die einzelnen hierbei in Verwendung gekommenen Verbindungen namentlich anzuführen.

Da eine Oxydation des Dichlornaphtalins zu Phtalsäure von weiterem Interesse schien, so versuchte ich noch, mit Salpetersäure auf dasselbe einzuwirken.

Zu diesem Zwecke wurden je 2 Gramm Θ-Dichlornaphtalin mit 25 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,15) in eingeschmolzenen Röhren während 8 Stunden auf 180 — 200° Cels. erhitzt, wonach als Reaktionsprodukt eine klare, grünliche Flüssigkeit resultirte, welcher durch Aether eine chlorhaltige Phtalsäure entzogen werden konnte.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb trotz vorhergegangener Behandlung mit Chlorcalcium ein gelblich gefärbter Syrup, aus welchem erst nach mehrwöchentlichem Stehen unter dem Exsiccator eine **theilweise Ausscheidung** in Form einer krümmeligen Masse erfolgte, so dass das Ganze eine dicke weissliche Schmiere bildete. Durch Aufstreichen derselben auf Tonplatten erhielt man eine amorphe, weisse Masse, deren Schmelzpunkt bei verschiedenen Versuchen zwischen 140 und 150° Cels. variirte; ein Versuch, durch Sublimation zu einem einheitlichen Körper zu gelangen, verlief ebenfalls resultatlos.

Da das theilweise Festwerden der anfänglich als Syrup erhaltenen Phtalsäure die Vermuthung nahe legte, es liege eventuell ein Gemisch verschiedener Phtalsäuren vor, so wurde noch versucht, nach vorangegangener Neutralisation der Phtalsäure mit Ammoniak durch allmähligen Zusatz von Silbernitratlösung die

möglicherweise vorhandenen verschiedenen Phtalsäuren in Form ihrer Silbersalze zu trennen. In der bezeichneten Weise wurden nun drei verschiedene Fällungen durch allmähligen Silbernitrat-Zusatz hergestellt, und der Chlorgehalt der einzelnen Fractionen bestimmt.

Es wurde gefunden für Fraction:

I. = 8,94% Cl, II. = 7,37% Cl, III. = 7,23% Cl.

Berechnet für

$C_6 H_3 Cl (COO Ag)_2$ = 8,56% Chlor

$C_6 H_2 Cl_2 (COO Ag)_2$ = 15,8% Chlor.

Es scheint demnach vornehmlich Monochlorphtalsäure in dem Oxydationsprodukt vorzuherrschen, übrigens auch Dichlorphtalsäure, sowie gewöhnliche Phtalsäure selbst vorhanden zu sein. Durch die später zu beschreibenden Versuche*) kann jedoch die Bildung von Monochlorphtalsäure aus Θ-Dichlornaphtalin nur durch die erfolgte Wanderung des einen Chloratoms im Naphtalinkern, wie eine solche ja schon in sehr vielen Fällen nachgewiesen, erklärt werden.

Die Oxydation des Θ-Dichlornaphtalins mit verdünnter Salpetersäure muss in der Weise gedacht werden, dass sich zuerst Dichlornaphtochinon bildet, welches dann weiterhin zu Phtalsäure oxydirt wird, wobei ausserdem Kohlendioxyd, Chlorwasserstoff und niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs entstehen. Letztere treten nun mit dem Chlorwasserstoff in Wechselwirkung und functioniren, indem sie Chlor frei machen, als vortreffliche Halogenüberträger, so dass die in dem Reaktionsprodukt der Salpetersäure auf Θ-Dichlornaphtalin

*) conf. pag. 35 ff.

enthaltene Monochlorphtalsäure sehr leicht durch Chlorsubstitution aus der zuerst vorhandenen gewöhnlichen Phtalsäure entstanden sein kann.

Dieser unvollendete Versuch gestattet nun keineswegs einen Einblick in die Constitution des Dichlornaphtalins; doch gedenke ich denselben weiter fortzusetzen, und hoffe ich über etwaige Ergebnisse an anderer Stelle Bericht erstatten zu können.

## Oxydation des Dichlornaphtalins mit Chromsäure.

Wie bereits frühere Untersuchungen ergeben haben, ist die zweckmässigste Darstellung von Dichlornaphtochinon aus Dichlornaphtalin die, mit Chromsäure in Eisessiglösung zu oxydiren. In vorliegendem Falle erwies sich diese Methode zwar auch als die bequemste, doch gelang es niemals, ein mehr als 15% Dichlornaphtochinon-haltiges Reaktionsprodukt zu erhalten. Die Oxydationsversuche wurden in verschiedenster Weise modificirt, und fand ich schliesslich folgende Methode als die ausgiebigste:

Fünf Gramm Dichlornaphtalin werden in dreissig Gramm Eisessig gelöst, in die Lösung unter Abkühlung allmählig drei Gramm krystallisirte Chromsäure gegeben, und das Gefäss bis zur Beendigung der Reaktion in kaltes Wasser gestellt, wozu 6 bis 8 Stunden erforderlich sind. Unter Beobachtung derselben Modalitäten werden noch zweimal je zwei Gramm Chromsäure hinzugefügt, so dass im Ganzen auf fünf Gramm Dichlornaphtalin sieben Gramm Chromsäure zur Einwirkung gelangen. Die letzten Spuren von Chromsäure wurden durch Erwärmen des Oxydations-Gemisches auf dem Wasserbade vollständig zu Chromoxyd reducirt, und als nun mit Wasser verdünnt wurde, fiel das chinonhaltige Produkt als gelbe, körnige Masse aus. Dieselbe löste sich nur zum kleinsten Theil in Alkalien mit

blutrother Farbe auf, und bestand demnach aus einem Gemisch von Chinon und nicht angegriffenem Dichlornaphtalin.

Alle Versuche das Dichlornaphtochinon durch Lösungsmittel von dem Dichlornaphtalin zu trennen, schlugen indess fehl, da die Löslichkeits-Verhältnisse der beiden Körper nahezu übereinstimmend sind. Auch die unter verschiedenen Modificationen versuchte, fractionirte Sublimation des Gemisches, ist kein Mittel, beide Körper vollständig zu trennen, denn jede Fraction enthielt bedeutende Mengen von Dichlornaphtalin, leicht erkenntlich an seiner Unlöslichkeit in Aetzalkalien.

Um nun das in dem rohen Oxydationsprodukt jedenfalls vorhandene Chinon nachzuweisen, und vor allem die Anzahl der in demselben enthaltenen Chloratome zu bestimmen, schlug ich folgenden Weg ein:

Das Rohprodukt wurde in Aether gelöst; die ätherische Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, filtrirt und verdunstet. Aus einer gewogenen Menge des so erhaltenen Rückstandes, welcher nur aus Dichlornaphtalin und Chinon bestand, wurde durch Behandeln mit chlorfreier, alkoholischer Natronlauge alles Chinon ausgezogen, während das Dichlornaphtalin ungelöst zurückblieb, und für sich gewogen wurde. Das alkalische, tief roth gefärbte Filtrat gab nun auf Zusatz von chlorfreier verdünnter Salpetersäure einen rosaroth gefärbten, flockigen Niederschlag von Oxychlornaphtochinon, in welchem nach dem Abfiltriren, Trocknen und Wägen das Chlor quantitativ bestimmt wurde. Ausserdem bestimmte ich den Chlorgehalt der von dem Oxychlornaphtochinon abfiltrirten Flüssigkeit.

Resultate der Analysen:

Angewandt 2,48 Gramm Oxydationsprodukt.

Erhalten 2,008 Grm. Dichlornaphtalin,

0,409 Grm. Oxychinon,

aus dem Filtrat 0,239 Grm. Ag Cl = 0,0591 Grm. Cl = 12,6%.
Berechnet 15,5% Chlor f. 0,445 Grm. Dichlornaphtochinon.

Die Chlorbestimmung im Oxychlornaphtochinon ergab aus 0,347 Gramm Substanz

0,235 Grm. Ag Cl = 0,05814 Grm. Cl.

| Gefunden | Berechnet für $C_{10} H_5 O_3 Cl$ |
|---|---|
| Cl = 16,8% | 17,0%. |

Hieraus geht einerseits zur Evidenz hervor, dass das Reaktionsprodukt **Dichlornaphtochinon** enthält, jedoch nur etwa 15%; andererseits zeigte sich, dass in diesem durch Behandeln mit Alkalien **ein** Chloratom leicht durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden kann.

In Folge dessen versuchte ich nun das Dichlornaphtochinon mit Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol in das Oxychlornaphtochinon überzuführen, um eventuell durch letzteres Aufschluss über die Stellung der beiden Chlor-Atome, resp. die der Sulfongruppe zur Hydroxylgruppe in der Rumpf'schen Naphtolsulfonsäure zu erhalten.

Man digerirte daher eine grössere Portion des Oxydationsprodukts, in Alkohol gelöst, mit Natronlauge einige Zeit auf dem Wasserbade, bis der meiste Alkohol verdampft war. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und erhielt man so eine tief roth gefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch allmähligen Säurezusatz das Oxychlornaphtochinon fractionirt gefällt wurde. Zuerst schied sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab, welcher nicht weiter verwendet wurde. Durch weiteren allmähligen Säurezusatz fielen aus den jeweiligen Filtraten noch mehrere hellroth gefärbte Präcipitate, welche sich gegen Lösungsmittel ziemlich gleich verhielten, und welche beim Verdunsten ihrer Lösungen als amorphe, mehr oder weniger tiefroth gefärbte Massen zurückblieben, ohne dass es gelang, einen krystallisirten Körper hieraus zu

erhalten. Ebenso resultatlos verlief die schon früher vorgeschlagene Methode, die färbende Materie durch vorsichtigen Zusatz von Alaunlösung von dem in Alkohol gelösten Oxychinon zu trennen.

Ich versuchte es daher, die Verbindung durch Sublimation rein zu erhalten und es gelang auch wirklich aus verschiedenen Fällungen, unter bedeutender Verkohlung des Körpers, ein aus feinen gelben Nädelchen bestehendes Sublimat zu erhalten. Die damit vorgenommenen Schmelzpunkt-Bestimmungen schwankten jedoch zwischen 200 und 215° Cels., so dass ein Rückschluss dadurch unmöglich wurde. Eine bereits früher angeführte Chlorbestimmung ergab 16,8% Chlor.

Berechnet für $C_{10} H_5 O_3 Cl$ 17,0% Chlor.

---

Die so leicht erfolgende Abspaltung des einen Chloratoms bei dem vorliegenden Dichlornaphtochinon gab Veranlassung zu einem Versuch mit Anilin, um dabei vielleicht ein bekanntes Anilid rein zu erhalten. Zu diesem Behuf eine heisse alkoholische Lösung des chinonhaltigen Oxydationsprodukts mit Anilin (1 Th. Anilin auf 1 Th. Oxydationsprodukt) versetzend, erhielt man eine tief roth gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten das gebildete Anilid stets mit dem Dichlornaphtalin zusammen ausschied, während sich das nicht in Umsetzung gelangte Anilin ebenfalls hindernd für die Reindarstellung des Anilids erwies.

Desshalb wurde folgender Weg eingeschlagen: Man versetzt die anilidhaltige alkoholische Lösung mit wenig Aether, giebt dann Wasser und etwas Salzsäure zu, und schüttelt gut durch. Nach dem Absetzen zeigt

sich, dass in der ätherischen Schicht ein ungelöster Körper suspendirt ist, welcher beim Filtriren auf dem Filter als rothes Pulver zurückbleibt und sehr leicht in Form von rothen, prachtvoll metallglänzenden Blättchen sublimirt. Diese Verbindung erwies sich mit dem aus reinem α-Dichlornaphtochinon in derselben Weise dargestellten Anilid sowohl in ihren äusseren Eigenschaften, als auch ihren Reaktionen vollkommen identisch. Der Schmelzpunkt lag bei beiden genau bei 202° Cels. (unkorr).

---

Aus diesen Versuchen ergiebt sich nun:

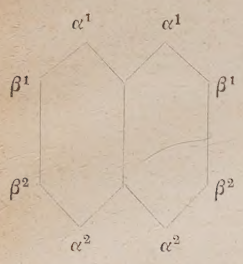
1) Dass bei der Oxydation von Θ-Dichornaphtalin mit Chromsäure **Dichlornaphtochinon** gebildet, also **kein Chloratom** abgespalten wird,

2) dass **eines von diesen Chloratomen** leicht eliminirbar ist,

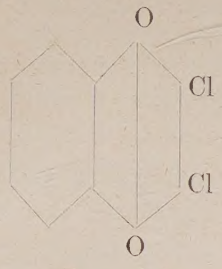
3) dass durch Einwirkung von Anilin auf dass Oxydationsprodukt von Θ-Dichlornaphtalin das **bekannte α-Monochlornaphtochinonanilid** (Sm. 202° Celsius) entsteht, welches durch seine Abstammung von α-Dichlornaphtochinon (Sm. 189° Cels.) **einen Rückschluss auf die Constitution des Θ-Dichlornaphtalins und folglich auch auf die der β-Naphtol-β-monosulfonsäure gestattet.**

Denn da für das α-Dichlornaphtochinon die Stellung der beiden Chloratome sowohl für die **eine** Seite des Naphtalinkernes, als namentlich auch **die** $\beta^1$ $\beta^2$ nach des Jolly'schen Formel nachgewiesen, so ist die Bildung des Dichlornaphtochinons, resp. seines Anilids aus Θ-Dichlor-

naphtalin **nur dann möglich**, wenn die beiden Chloratome im $\Theta$-Dichlornaphtalin dieselbe Stellung $\beta^1$ $\beta^2$ haben.



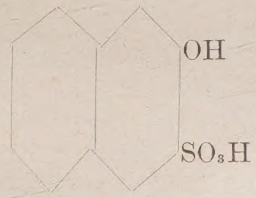

Schema nach Jolly für Naphtalin.




Schema für α-Dichlornaphtochinon.

Schema für $\Theta$-Dichlornaphtalin.

Desshalb kann auch die Constitution der $\beta$-Naphtol-$\beta$-monosulfonsäure nur durch folgendes Schema ausgedrückt werden:




Herr H. E. Armstrong hat nun in seiner bereits früher angeführten Arbeit über die Sulfonirung des $\beta$-Naphtols die Ansicht ausgesprochen, dass die $\beta$-Naphtol-$\beta$-monosulfonsäure die Stellung $\beta^1$ und $\beta^2$ einnehme. Er meint damit aber die Schäffer'sche Säure, während ich unter der $\beta$-Monosulfonsäure bekanntlich die Rumpf'sche Säure verstehe.

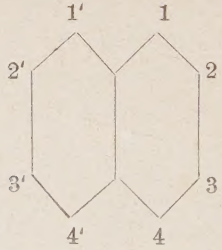
Herr Armstrong begründete jedoch seine Ansicht nur durch theoretische Speculationen, indem er auf Grund analoger Fälle seine Schlussfolgerungen zog,

während ihm ein thatsächlicher Beweis mangelte. Er schreibt u. A.:

„In allen bisher bekannten Monoderivaten des β-Naphtols, wie Bromnaphtol, Nitrosonaphtol und **β-Naphtolsulfonsäure** kommen sowohl die **Hydroxylgruppe,** als auch das **andere Radical** auf derselben Seite der Formel zu stehen."

Dass diese Ansicht eine unrichtige war, wurde durch die Arbeiten von Claus und Dehne, sowie Claus und P. Müller bereits hinlänglich bewiesen; denn bei der Schäffer'schen Sulfonsäure stehen Hydroxyl- und Sulfongruppe auf die beiden Seiten vertheilt. Von obiger, inzwischen widerlegter Ansicht ausgehend, schreibt Herr Armstrong ferner:

„Es ist mir gelungen, die Verschiedenheit der Constitution der β-Naphtolsulfonsäure einerseits und des Brom-β-naphtols andererseits etc. auf sehr einfache Weise zu beweisen; wird nämlich das Brom-β-naphtol durch Einwirkung von Sulfonylhydroxychlorid sulfurirt, so bildet sich **dieselbe** Brom-β-naphtol-β-sulfosäure, welche durch Bromirung der β-Naphtol-β-sulfosäure zu erhalten ist: Wenn man die Stellungen der Naphtalenformel auf der einen Seite durch die Zahlen 1, 2, 3, 4 und die entsprechenden Stellungen auf der anderen Seite 1', 2', 3', 4', wie in der folgenden Formel, ausdrückt,




so ist die β-Naphtol-β-sulfosäure ein 2:3 Derivat des Naphtalens etc."

Herr Armstrong scheint nach allem das Ergebniss der Claus-Dehne'schen Untersuchungen noch nicht gekannt zu haben.

Ich selbst sah mich desshalb zu einer Citirung seiner Angaben veranlasst, da ich für die Rumpf'sche Sulfonsäure durch meine Untersuchungen dieselbe Stellung (2 : 3 nach obiger Formel) der Sulfon- und Hydroxylgruppen nachgewiesen zu haben glaube, wie sie Herr Armstrong für die Schäffer'sche Sulfonsäure beansprucht.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Adolf Claus im Freiburger Universitätslaboratorium ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen für den freundlichen Rath und die Unterstützung, welche mir dieselben bei meinen Arbeiten jederzeit zu Theil werden liessen.

Freiburg i. Br., im Juli 1884.

**Otto Volz.**